

⑯ 公開特許公報 (A)

昭62-287571

⑯ Int.Cl.⁴
 H 01 M 4/96
 C 25 B 11/12
 C 25 D 17/10

識別記号

101

厅内整理番号

B-7623-5H
6686-4K

⑯ 公開 昭和62年(1987)12月14日

A-7141-4K 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 ガス拡散電極用材料

⑯ 特願 昭61-129184

⑯ 出願 昭61(1986)6月5日

⑯ 発明者 古屋 長一	甲府市大手2-4番3-31号
⑯ 発明者 辛嶋 昭治	大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内
⑯ 発明者 西島 昭夫	大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内
⑯ 出願人 電気化学工業株式会社	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
⑯ 出願人 古屋 長一	甲府市大手2-4番3-31号

明細書

1. 発明の名称

ガス拡散電極用材料

2. 特許請求の範囲

1. 摊水性重合体粒子とアセチレンプラックを含有してなる混合物を加圧加熱焼成してなるガス拡散電極用材料において、前記アセチレンプラックは、カーボンプラックの空隙内に気相法により得られた繊維状炭素が介在してなる複合構造のカーボンプラックを原料としたものであることを特徴とするガス拡散電極用材料。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、ガス拡散電極用材料に關し、アルカリ型、硫酸型及びリン酸型燃料電池用電極、その他電解工業における食塩電解用電極等、種々の電気化学用リアクターの電極、二次電池用電極、電気化学用センサー、更にはメツキ用陽極等に応用される。

[従来の技術]

ガス拡散電極は、炭素或いは金属の多孔性板を電極構成材として用いてガスと電解液の、また電子・イオンと電解液との電気化学反応に關与し、電子又はイオンを導く役目を果たす。

ガス拡散電極は、反応に關与するイオンを含む水浴液、電子を通すガス間に於いてイオン反応が行われる場が存在する三相界面電極である。したがつて、ガス拡散電極性能を向上させるためにはガスが透過できる親水性領域と電解質が存在できる親水性領域を制御して界面を増大させることが重要である。

従来、ガス拡散電極としては、疎水部材料として、アセチレンプラックとポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の親水性重合体粒子との混合物を、また、親水性材料として、フニアースプラックや親水化処理してなるアセチレンプラックを使用したものが知られている。

[発明が解決しようとする問題点]

しかし、疎水部に用いるアセチレンプラックは一次粒子が球形であるため親水性重合体粒子との

混合物とした場合に空間が少なくなつてガスの透過能が十分でなくなる。更には、導電性を向上させるためには電極を作製するときのプレス圧を高くする必要がある。しかし、プレス圧を高くするとガスの透過能が小さくなりガス供給が低下し、その結果、限界電流密度が低下する。即ち高電流密度の電極が作れない。この疎水部のアセチレンプラックのガス透過性及び導電性を向上させることによつて更に高性能のガス拡散電極が作製できる。

本発明は、ガス拡散電極における上記問題点を解決しようとする材料を提供するものである。

[問題点を解決するための手段]

すなわち、本発明は、撥水性重合体粒子とアセチレンプラックを含有してなる混合物を加圧加熱焼成してなるガス拡散電極用材料において、前記アセチレンプラックは、カーボンプラックの空隙内に気相法により得られた繊維状炭素が介在してなる複合構造のカーボンプラックを原料としたものであることを特徴とするガス拡散電極用材料で

且又は金属化合物の微粒子をシーディング(担持)させ、それを気化させた炭化水素ガス、例えばベンゼン、トルエン、メタン、エタン等をキャリヤーガスと共に、外部加熱方式の管状炉に供給し、温度900~1500°Cに保持することによつて製造することができる。

繊維状炭素の割合が前記割合よりも少ないと従来のアセチレンプラックのガス透過能とあまり変わらず、また、前記割合よりも多くなると逆にガス透過能が上がるが、細孔分布は大孔径となりすぎるので電極としたときに電解液がもれてしまう。なお、耐水圧としては5kg/cm²程度は必要である。一方、繊維長が1mmをこえると相互にからみ合つて毛玉状となるので所望の気孔率及び細孔分布が度られず、耐水圧が悪くなる。また、繊維の太さが50μmをこえるとカーボンプラックの導電性が低下する。

以上の材料から、本発明のガス拡散電極用材料を製造する方法について説明すると、本発明に係る複合構造のカーボンプラック100重量部と

ある。

以下、さらに詳しく本発明を説明する。

撥水性重合体粒子としては、撥水性、耐酸化性、熱及び化学薬剤に対する安定性にすぐれたものが要求される。具体的には、ポリニチレン、シリコーン、PTFE等のフッ素樹脂などをあけることができるが、これらのうちPTFEが特に好ましい。撥水性重合体粒子の大きさとしては、通常、0.2~0.3μmのものが使用される。

本発明の主たる特徴は、疎水部のアセチレンプラックを、カーボンプラックの空隙内に気相法により得られた繊維状炭素が介在してなる複合構造のカーボンプラックとすることである。

繊維状炭素の割合は、繊維状炭素1重量部に対しカーボンプラック1~99重量部、その大きさは、繊維長1mm以下で太さが50μm以下であるものが好ましい。このような複合構造のカーボンプラックは、特開昭60-38472号公報に示されているとおり、カーボンプラックに、例えはFe, Co, Ni, V, Nb, Ta, Ti, Zr等の金

水性重合体粒子10~50重量部とを混合する。混合に際しては、界面活性剤含有の水溶液を用い超音波・高剪断によるのが望ましい。次いで、該混合物を凍結乾燥してから260~280°C程度の温度で加熱して界面活性剤を除き、それをホットプレス成形するか、又は冷間成形後加熱すれば本発明のガス拡散電極用材料を製造することができる。成形にあたつては、集電と補強の目的からカーボンペーパー、グラファイト板、金属性メッシュ等の導電材を配設することができる。

以上のようにして得られた本発明のガス拡散電極用材料を用いてガス拡散電極をつくるには、従来と同様にして、親水部を構成するため親水性プラックと一体化すればよい。

[実施例]

以下、実施例と比較例をあげてさらに具体的に本発明を説明する。

本発明に係る複合構造カーボンプラックの製造
アセチレンプラック粒状品(電気化学工業(株)
製)1.0gIC、エチルアルコール100ccに硝

酸鉄 0.580 g を溶解した浴液の一部を噴霧し、脱水、乾燥した。鉄としての担持量は約 0.02 重量% であつた。これをアルミナ質ポートに装填し反応管径 5.0 mm の電気炉に導入し、予め 900 ~ 1000 °C で数分間水蒸ガスのみを流した後、ベンゼン (1.0 vol %) と水蒸との混合ガスを 100 ~ 300 cc / 分で 10 ~ 180 分間流した。

得られた複合構造のカーボンプラックを電子顕微鏡で観察するとカーボンプラックの空隙内に継維状炭素が成長しており、この長さは 40 ~ 100 μ、太さは 200 ~ 500 Å の範囲で変動し、全体の重量は 1.1 g に増加した。

電気比抵抗を JISK-1469 に準拠して測定したところ、原料アセチレンプラックの粒状品が 0.30 Ω · cm (50 kg/cm^2) であつたのに対し、本発明に係るカーボンプラックは 0.15 ~ 0.03 Ω · cm (50 kg/cm^2) であつた。本発明に係るカーボンプラックと市販アセチレンプラック（電気化学工業（株）製）の物性を比較し表 1 に示す。

（周波数 3.8 kHz、回転数 1200 rpm）にて高分散・混合した後凍結乾燥法（温度 -70 °C → 80 °C）により乾燥し、この粉末を大気中 280 °C、2 時間加熱し界面活性剤を除いた。この様にして得た原料粉末をプレス金型へ充填し、380 °C、 600 kg/cm^2 × 3 秒でホットプレスし面積 100 cm²、厚さ 0.5 mm の本発明のガス拡散電極用材料からなる試料膜を得た。

（比較例）

本発明に係る複合構造のカーボンプラックのかわりにアセチレンプラックとしたこと以外は実施例と同一の方法でガス拡散電極用材料からなる試料膜を作製した。

これらの試料膜の特性を表 2 に示す。また、実施例で得られた試料膜の耐水圧を測定したところ 2.5 kg/cm² であり、十分に高いものであつた。

表 1

種 別	実 施 例	比 較 例
	本発明に係るカーボンプラック	市販アセチレンプラック
電気比抵抗 (Ω · cm)	0.05	0.22
比表面積 (m ² /g)	50	60

表 1 中の物性値は次の測定法によつた。

- 比表面積 … 「カンタソープ」（カンタクローム社製比表面積測定器）により測定。
- 電気比抵抗 … SRIS-2301 に従つて測定。

ガス拡散電極用材料の作製と評価

（実施例）

撥水性重合体粒子として PTFE（ダイキン工業（株）製商品名「ポリフロンディスパージョンD-1.0」）3.5 重量部と界面活性剤（トリトン）1.0 重量部及び本発明に係る複合構造のカーボンプラック 6.5 重量部を超音波ホモジナイザ

表 2

種 別	実 施 例	比 較 例
電気抵抗率 (Ω · cm)	0.11	0.40
ガス透過度 ($\times 10^{-3} \text{ ml}$ (0.5 atm O ₂) / cm · sec)	68.0	20.0

表 2 中の物性値は次の測定法によつた。

- 電気比抵抗 … SRIS-2301 に準拠して測定。
- ガス透過度 … 試料膜の下面より O₂ ガスを 0.5 atm で導入しアクリル板で仕切られた試料膜を透過したガス流量を石英膜流量計で測定する。このときの流量 (ml / sec) を試料膜の断面積及び厚みで補正したがガス透過度とする。

〔発明の効果〕

本発明のガス拡散電極用材料は優れた導電性とガス透過能及び耐水圧を持つためガス拡散電極の反応層中の疎水部及びガス供給層として最適な材料であることが明らかである。この特性を利用し、

電気化学会アクリターア、電気化学用センサー、メタ
キ用陽極及び燃料電池用電極等として応用できる。

特許出願人 古屋長一

同 電気化学工業株式会社